

LAID-OPEN PATENT GAZETTE, JAPANESE PATENT OFFICE (JP) (A)

Laid-Open Number: 07/268,778

Laid-Open Date: 17 October 1995

Application Number: 06/075,369

Application Date: 22 March 1994

Int. Cl. 6: D 06 M 15/03, C 08 B 15/00, 37/00
C 08 H 1/00, D 06 M 15/15

Applicant: Lion Corporation
3-7 Honjo-1-chome, Sumida-ku, Tokyo
Inventors: Yoshio Shimizu and Masahiro Takizawa
Representatives: Toshiaki Ikeura, Patent Attorney
and one more

FIBRE TREATING AGENT

Abstract

[Objects] A fibre treating agent which is soft, abundant in repulsive property or shape-holding property, has an excellent lubricity and is expected to have biodegradability and also a method for the treatment of fibre are provided.

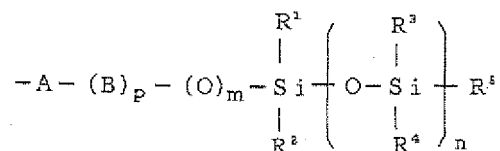
[Constitution] A fibre treating agent comprising an organopolysiloxane-containing polysaccharide compound which is constituted from a main chain comprising a polysaccharide compound and a side chain comprising organopolysiloxane. A fibre treating agent comprising an organopolysiloxane-containing protein compound which is constituted from a main chain comprising a protein compound and a side chain comprising organopolysiloxane. A method for the treatment of fibre which is characterised in that fibre is contacted with a treating solution containing the aforementioned fibre treating agent in a dissolved or dispersed state.

Claims

1. A fibre treating agent comprising an organopolysiloxane-containing polysaccharide compound which is

constituted from a main chain comprising a polysaccharide compound and a side chain comprising organopolysiloxane.

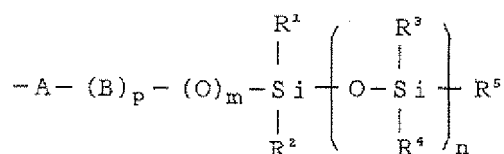
2. The fibre treating agent according to claim 1, wherein the side chain in the organopolysiloxane-containing polysaccharide compound is an organopolysiloxane represented by the following formula.



(In the formula, A is a divalent bonding group; B is a divalent aliphatic group; R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are same or different and each is an aliphatic group or an aromatic group; p is 0 or 1; m is 0 or 1; and n is an integer of 5 to 500.)

3. A fibre treating agent comprising an organopolysiloxane-containing protein compound which is constituted from a main chain comprising a protein compound and a side chain comprising organopolysiloxane.

4. The fibre treating agent according to claim 2, wherein the side chain in the organopolysiloxane-containing protein compound is an organopolysiloxane represented by the following formula.



(In the formula, A is a divalent bonding group; B is a divalent aliphatic group; R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are same or different and each is an aliphatic group or an aromatic group; p is 0 or 1; m is 0 or 1; and n is an integer of 5 to 500.)

5. A method for the treatment of fibre which is characterised in that fibre is contacted with a treating solution containing the fibre treating agent mentioned in any of claims 1 to 4 in a dissolved or dispersed state.

Detailed Description of the Invention

Industrial Field of Application

[0001] The present invention relates to a fibre treating agent comprising a polysaccharide compound or a protein compound which

contains an organopolysiloxane as a side chain and also to a method for the treatment of fibre using the same.

Prior Art

[0002] When a fibre product is repeatedly washed, it loses its shape whereupon its texture becomes rough and hard. Therefore, in order to prevent it, there have been many proposals for softening agents and texture improving agents. Among them, fibre treating agents containing an organopolysiloxane chain have particularly good properties and, in Japanese Patent Laid-Open No. 58/126,378, there is a disclosure for a fibre treating agent comprising a copolymer of vinyl monomer with Si-H group-containing organopolysiloxane and vinyl group-containing organopolysiloxane. However, this fibre treating agent is unable to afford well satisfactory softness and texture and, therefore, development for fibre treating agent having both softness and repulsive property. Thus, in Japanese Patent Laid-Open No. 01/168,971, No. 01/168,972 and No. 04/089,813, there are disclosures for fibre treating agents comprising an emulsion in which a macromolecular organopolysiloxane having a radically reactive group is subjected to a graft copolymerization with an acrylate-type monomer and a vinyl-type monomer. In all of those fibre treating agents however, the main chain is a synthetic macromolecular substance and, therefore, no biodegradability can be expected and the products have a possibility of causing a destruction of natural environment.

Problems that the Invention is to Solve

[0003] Problems to be solved by the invention are as follows.

(1) To provide a fibre treating agent which is abundant in softness and repulsive property or shape-holding property, has a good lubricity and is expected to have biodegradability.

(2) To provide a fibre treating agent which comprises a macromolecular substance having an organopolysiloxane chain as a side chain and being soluble in water and/or aqueous solution of alcohol or being dispersible in water.

(3) To provide a fibre treating agent which comprises a macromolecular substance having a side chain comprising an organopolysiloxane chain.

(4) To provide a method for the treatment of fibre using a treating solution which contains the aforementioned treating agent in a dissolved or

dispersed state.

Other problems to be solved by the present invention will be well understood from the following descriptions.

Means for Solving the Problems

[0004] The present inventors have carried out intensive studies repeatedly in order to solve the above-mentioned problems and, as a result, they have achieved the present invention. Thus, in accordance with the present invention, there are provided a fibre treating agent comprising an organopolysiloxane-containing polysaccharide compound which is constituted from a main chain comprising a polysaccharide compound and a side chain comprising organopolysiloxane; a fibre treating agent comprising an organopolysiloxane-containing protein compound which is constituted from a main chain comprising a protein compound and a side chain comprising organopolysiloxane; and a method for the treatment of fibre which is characterised in that fibre is contacted with a treating solution containing the aforementioned fibre treating agent in a dissolved or dispersed state.

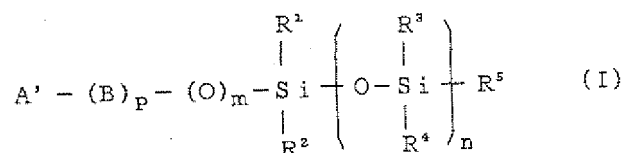
[0005] As hereunder, the polysaccharide compound and the protein compound of the present invention containing the organopolysiloxane will be illustrated in detail.

(Organopolysiloxane-containing polysaccharide compounds)
Examples of the polysaccharide are various kinds of conventionally known ones including polysaccharide of wood type such as cellulose and hemicellulose; viscous substances from plants such as acacia, tragacanth gum and sunset hibiscus; polysaccharide derived from sarcocarp or rhizome such as pectin, starch and konjak mannan; polysaccharide from leguminous plants such as guar gum, locust bean gum, tamarind gum and quince seed gum; polysaccharide from sea algae such as alginic acid, carrageenan and agar; polysaccharide from microbes such as xanthan gum, dextran, pullulan and levan; polysaccharide derived from animals such as chitin, chitosan, hyaluronic acid and chondroitin sulphate; water-soluble derivatives of the aforementioned polysaccharides such as various kinds of derivatives prepared by a treatment including carboxymethylation, sulphation, phosphorylation, methylation, addition of ethylene glycol, addition of alkylene oxide (e.g., ethylene oxide and propylene oxide), hydroxypropylation, acylation, cationization and making the molecule smaller; etc. The polysaccharide compound as mentioned above contains one or more reactive group(s) such as hydroxyl group(s), carboxyl group(s), amino group(s) and

imino group(s) depending upon the type of the polysaccharide. Weight-average molecular weight of the polysaccharide compound is usually from 1×10^3 to 5×10^6 and, preferably, from 1×10^3 to 1×10^6 .

[0006] In order to introduce a side chain comprising organopolysiloxane into the aforementioned polysaccharide, the polysaccharide compound may be made to react with an organopolysiloxane compound either directly or indirectly via a spacer compound. The organopolysiloxane compound has a reactive group in its end and that which is represented, for example, by the following formula (I) may be used.

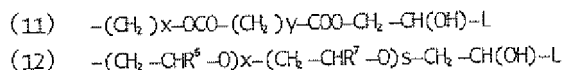
[0007]



[0008] Reference letters shown in the above formula have the following meanings. Thus, A' is a reactive group which is able to react with and bond to a polysaccharide compound either directly or indirectly via a spacer compound. Examples of such a reactive group are epoxy group, isocyanate group, vinyl group, vinyl ether group, vinyl ester group, (meth)acryloyl group, (meth)acryloyloxy group, amino group, imino group, hydroxyl group, mercapto group and carboxyl group. B is a divalent aliphatic group. Examples of the divalent aliphatic group are an alkylene group, an alkylene group having oxygen atom, nitrogen atom, sulphur atom, etc. in its main chain, an alkylene group having an arylene group such as phenylene group in a main chain and an alkylene group having carbonyloxy group or oxycarbonyl group in its main chain. The terminal atom of the aliphatic group may be a hetero atom such as oxygen atom, nitrogen atom or sulphur atom. The aliphatic group as such may also have substituent such as hydroxyl group, alkoxy group or alkyl group. Examples of the divalent aliphatic group B are as follows.

[0009]

- (1) $-(CH_2)_x-$
- (2) $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_y-$
- (3) $-NH-(CH_2)_x-$
- (4) $-(CH_2)_x-NR-(CH_2)_y-(NH)b-(CH_2)_s-$
- (5) $-(CH_2)_s-(NR)b-(CH_2)_v-C_6H_4-(CH_2)_w-$
- (6) $-(CH_2)_x-(NR)-CO-NR-C_6H_4-(CH_2)_p-$
- (7) $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_x-NR-L$
- (8) $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_x-O-L$
- (9) $-NR-CH_2-CH(OH)-L$
- (10) $-(CH_2)_x-(CHR^6)_b-O-CH_2-CH(OH)-L$



In each of the above-mentioned formulae (1) to (12), b is 0 or 1; p is 1 to 8; s is 0 to 12; v is 0 to 12; w is 0 to 12; x is 1 to 12 and y is 1 to 12 and they are all integers. R, R⁵ and R⁷ each is hydrogen or an alkyl group having 1 to 12 carbon number(s). L is any divalent aliphatic group selected from the formulae (1) to (6).

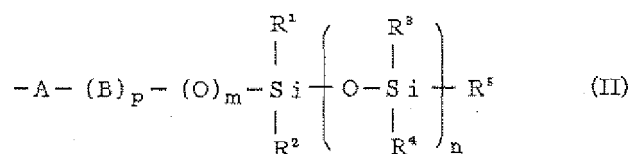
[0010] R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ in the aforementioned formula (I) may be same or different and each of them is an aliphatic group or an aromatic group. Examples of the aliphatic group are a lower alkyl group and a lower alkoxy group such as methyl group, ethyl group, methoxy group and ethoxy group. Examples of the aromatic group are an aryl group, an arylalkyl group, an aryloxy group and an arylalkoxy group such as phenyl group, tolyl group, benzyl group, phenoxy group and benzyloxy group. The above-mentioned substituent may be further substituted with an alkyl group or an alkoxy group. In the formula (I), p is 0 or 1; m is 0 or 1; and n is 5 to 500 and they are all integers.

[0011] The aforementioned organopolysiloxane compound is able to be made to react with and bonded to a polysaccharide compound via its reactive group A'. For example, when A' is a group having a reactivity to active hydrogen such as epoxy group or isocyanate group, it is able to be bonded to a polysaccharide compound by being made to react with active hydrogen bonding to a reaction group such as hydroxyl group, carboxyl group, amino group or imino group contained in the polysaccharide. The reaction in that case is able to be carried out in water or in a polar solvent using acid or base as a catalyst. When A' is a basic reactive group such as amino group or imino group, it is able to be bonded to a polysaccharide compound by the reaction with epoxy group or isocyanate group contained in the polysaccharide compound. When A' is hydroxyl group, mercapto group or carboxyl group, it is able to be bonded to a polysaccharide compound by the reaction with carboxyl group, epoxy group, isocyanate group, halogen group, aldehyde group or the like contained in the polysaccharide.

[0012] When A' is a reactive group having a polymerising double bond such as vinyl group, vinyl ether group, vinyl ester group, (meth)acryloyl group, (meth)acryloyl group or the like, it is able to be bonded to a polysaccharide compound by means of a graft copolymerisation. The graft copolymerisation as such is able to be carried out at 20 to 60°C under an acidic condition using a cerium salt such as ammonium cerium nitrate. The graft copolymerisation is mentioned in detail in *Kogyo Kagaku Zasshi*,

volume 64, pages 213 to 218 (1961). In the graft copolymerisation reaction, hydrogen atoms are mainly abstracted from the polysaccharide whereupon the organopolysiloxane having a polymerising double bond is subjected to a graft copolymerisation.

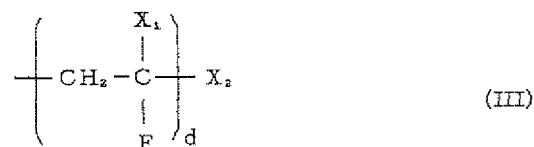
[0013] When a non-polymerising compound is used as an organopolysiloxane compound [when A' in the formula (I) is a reactive group having no polymerising double bond], an organopolysiloxane represented by the following formula (II) is bonded to a polysaccharide compound as a side chain in the reaction product of the organopolysiloxane compound with the polysaccharide compound.



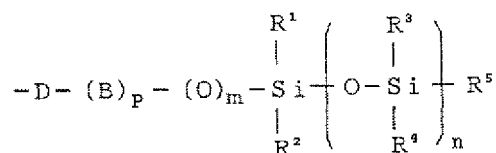
In the formula, A is a divalent bonding group derived from the reactive group A' in the aforementioned formula (I) and its examples are a bonding group derived from epoxy group, a bonding group derived from isocyanate group, a bonding group derived from amino group, a bonding group derived from imino group, a bonding group derived from hydroxy group, a bonding group derived from mercapto group and a bonding group derived from carboxyl group.

[0014] Relation between the reactive group A' in the formula (I) with the divalent bonding group A in the formula (II) will be illustrated in more detail. Thus, in the case of an epoxy group, reaction with an active hydrogen in the polysaccharide compound takes place forming a bonding group $\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot$. In the case of an isocyanate group, reaction with an active hydrogen in the polysaccharide compound takes place forming a bonding group $\cdot CONH\cdot$. In the case of an amino group, reaction with epoxy group, isocyanate group, halogen group, aldehyde group, etc. in the polysaccharide compound takes place forming a bonding group $\cdot NH\cdot$. In the case of an imino group, reaction with epoxy group, isocyanate group, halogen group, aldehyde group, etc. in the polysaccharide compound takes place forming a bonding group $\cdot NR\cdot$ (where R is an alkyl group). In the case of a hydroxyl group, reaction with carboxyl group in the polysaccharide compound takes place forming a bonding group $\cdot O\cdot$. In the case of a mercapto group, reaction with epoxy group, isocyanate group, halogen group, vinyl group, etc. in the polysaccharide compound takes place forming a bonding group $\cdot S\cdot$.

[0015] When a radically polymerising compound is used as an organopolysiloxane compound [when A' in the formula (I) is a reactive group having polymerising double bond], an organopolysiloxane represented by the following formula (III) is bonded to a polysaccharide compound as a side chain in the reaction product of the organopolysiloxane compound with the polysaccharide compound.



In the formula, F means the following group.



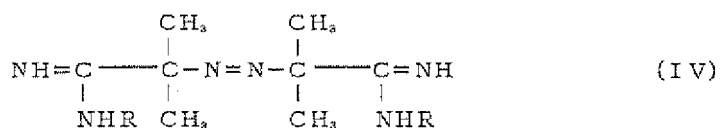
In the above formulae, D is a residue where a carbon-carbon double bond moiety is removed from the polymerising compound and examples thereof are $-\text{COO}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{OCO}-$ and $-\text{Ph}-$ (where Ph is a phenyl group); X_1 is hydrogen, an alkyl group, $-\text{COOR}$ (where R is an alkyl group), phenyl group, cyano group, etc.; X_2 is a stopping terminal of a radical polymerisation reaction such as hydrogen, an alkoxy group and a polymerisation initiator; d is an integer of 1 to 300; and B, R^1 to R^5 , p, m and n are the same as those defined for the aforementioned formula (I).

[0016] When the aforementioned polymerisation initiator residue is specifically illustrated in relation with the polymerisation initiator, it is as follows.

(1) A polymerisation initiation reaction when a metal salt such as ammonium cerium sulphate or ammonium cerium nitrate is used as a polymerisation initiator is an oxidation reaction and, therefore, the polymerisation initiator residue does not remain in the product and, in that case, X_2 is a solvent residue where, in case the solvent is water, it is hydrogen or hydroxyl group.

(2) When a combination of a persulphate ($\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$) with lithium halide (LiX where X is Br, Cl, I, etc.) or a combination of the persulphate with an acidic sulphite (MHSO_3 where M is Na, K, NH_4 , etc.) is used as a polymerisation initiator, the polymerisation initiator residue X_2 is $-\text{SO}_4$ and $-\text{X}$ for the former and is $-\text{SO}_4$ and $-\text{SO}_3\text{H}$ for the latter.

[0017] (3) When a compound represented by the following formula (IV) is used as a polymerisation initiator, the polymerisation initiator residue X_2 is represented by the following formula (V).



(In the formula, R is hydrogen, a lower alkyl group, a hydroxyalkyl group, phenyl group, a substituted phenyl group, etc.)



(In the formula, R has the same meaning as that defined for R in the formula (IV).)

[0018] When the polysaccharide compound is made to react with and bonded to the organopolysiloxane compound, it is possible that a desired reactive group is previously introduced into the polysaccharide compound via a spacer compound so that the polysaccharide is able to easily react with the organopolysiloxane compound. With regard to the spacer compound, a compound having a reactive group being able to be bonded to the polysaccharide compound and a reactive group being able to be bonded to the reactive group of the organopolysiloxane compound is used. Examples of the spacer compound are an epoxy compound such as epichlorohydrin, glycidol, glycidyl (meth)acrylate and acyl glycidyl ether; an alkylene oxide such as ethylene oxide and propylene oxide; a cyan halide such as cyan bromide; and an acid halide having a polymerising double bond such as (meth)acrylic acid chloride.

[0019] When epichlorohydrin is used as a spacer compound, reaction of active hydrogen contained in the reactive group such as hydroxyl group, carboxyl group, amino group or sulphonic group in the polysaccharide with epoxy group or chlorine atom takes place whereupon chlorine atom or epoxy group is introduced into the polysaccharide compound. In that case, it is also possible that a second spacer having two or more amino groups, hydroxyl groups, mercapto groups or the like in a molecule is further bonded thereto. Examples of such a second spacer compound are ethylenediamine, hexamethylenediamine, ethylene glycol, propylene glycol, hexamethylene glycol, ethylene mercaptan, hexamethylene mercaptan and aminoethanol.

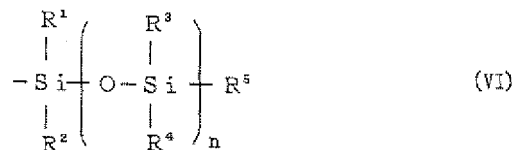
When glycidol is used as a spacer compound, reaction of epoxy group with active hydrogen in the polysaccharide compound takes place whereupon a hydroxyl group is introduced.

[0020] When glycidyl (meth)acrylate or allyl glycidyl ether is used as a spacer compound, active hydrogen of the polysaccharide reacts with epoxy group thereof whereupon a polymerising double bond is introduced into the polysaccharide compound. When an alkylene oxide is used as a spacer compound, reaction of carboxyl group, mercapto group, amino group, etc. with an oxirane ring takes place whereupon hydroxyl group is introduced into the polysaccharide compound. When cyan halide is used as a spacer compound, reaction of active hydrogen in the polysaccharide with halogen atom in the spacer compound takes place whereupon cyano group is introduced into the polysaccharide compound and said cyano group is able to be changed to carboxyl group by hydrolysis. When an acid halide having a polymerising double bond is used as a spacer compound, reaction of active hydrogen in the polysaccharide with halogen atom in the spacer compound takes place whereupon the polymerising double bond is introduced into the polysaccharide compound.

[0021] The reactive group which is introduced thereinto via a spacer compound as mentioned above is not affected by steric hindrance caused by a polysaccharide and, therefore, it has higher reactivity than the reactive group contained in the polysaccharide. In addition, a spacer compound has lower molecular weight than an organopolysiloxane compound and more easily reacts with a polysaccharide compound than an organopolysiloxane compound does. When a reaction is conducted with an organopolysiloxane compound having a reactive group showing reactivity with said reactive group at its end, a polysaccharide compound having a side chain comprising an organopolysiloxane is able to be produced. When the reactive group introduced in the polysaccharide compound is a polymerising double bond, said double bond is subjected to a radical polymerisation with an organopolysiloxane compound having a polymerising double bond (A' in the formula (I) is a reactive group having a polymerising double bond) whereupon an organopolysiloxane chain is able to be introduced into the polysaccharide compound. The radical polymerisation reaction in that case is able to be carried out according to the commonly known conventional method.

[0022] Weight-average molecular weight of a polysaccharide compound having an organopolysiloxane chain is from 2×10^3 to 1×10^7 and, preferably, from 2×10^3 to 2×10^6 . Amount of the organopolysiloxane chain contained in the polysaccharide compound is from 0.01 to 50% by weight and,

preferably, from 0.05 to 40% by weight. Incidentally, amount of the organopolysiloxane chain is amount of an organopolysiloxane represented by the following formula (VI).



(In the formula, R¹ to R⁵ and n have the same meanings as defined already.)

[0023] (Organopolysiloxane-containing protein compound)

Examples of the protein compound are gelatine, glue, casein, soybean protein, collagen, keratin, fibroin, albumin, protamine, globulin, prolamine, glutelin, histone, sugar protein, phosphorous or lipoprotein and water-soluble derivatives of those protein compounds such as derivatives by a treatment including carboxymethylation, sulphation, phosphorylation, methylation, addition of ethylene glycol, addition of alkylene oxide, hydroxypropylation, acylation, cationization and making into lower molecular weight. The product compound as such may contain, depending upon its type, one or more member(s) of amino group, imino group, carboxyl group, hydroxyl group, etc. Weight-average molecular weight of the protein compound is from 1×10^3 to 5×10^6 and, preferably, from 1×10^3 to 1×10^6 .

[0024] In order to introduce a side chain comprising organopolysiloxane into the aforementioned protein compound, the protein compound is made to react with an organopolysiloxane compound either directly or indirectly via a space compound. An organopolysiloxane compound has a reactive group at its end and that which is represented by the aforementioned formula (I) is able to be used. The organopolysiloxane compound represented by the aforementioned formula (I) is able to be made to react with and bonded to the protein compound via a reactive group A'. With regard to a method for being made the organopolysiloxane compound to react therewith, a method which is same as in the case where an organopolysiloxane compound is made to react with the saccharide compound mentioned already may be adopted. Weight-average molecular weight of the protein compound having an organopolysiloxane chain is from 2×10^3 to 1×10^7 and, preferably, from 2×10^3 to 2×10^6 . Amount of the organopolysiloxane contained in the protein compound is 0.01 to 50% by weight and, preferably, 0.05 to 40% by weight.

[0025] The fibre treating agent of the present invention comprises a protein compound or a polysaccharide compound containing the

aforementioned organopolysiloxane II and is able to be used in a form of a solution where the agent is dissolved in a medium such as water, alcohol or a mixture of alcohol with water. Examples of the alcohol used are a lower alcohol such as methanol, ethanol, isopropanol and butanol. Concentration of the fibre treating agent in the solution is 0.1 to 40% by weight and, preferably, 0.1 to 20% by weight.

[0026] The fibre treating agent of the present invention is used in a form of a dispersion (an aqueous emulsion) where the agent is dispersed in water or a mixture of alcohol and water. In that case, surfactant or protective colloid may be added to the dispersion. Concentration of the fibre treating agent in the dispersion is 0.01 to 90% by weight and, preferably, 0.1 to 70% by weight. The fibre treating agent of the present invention may be used as an aerosol composition where the aforementioned solution or dispersion is compounded with a propellant such as dimethyl ether, CO₂ or liquefied petroleum gas. When fibre is treated with the fibre treating agent of the present invention, the fibre is contacted to the fibre treating agent of the present invention in the aforementioned form. Examples of the contacting method adopted in that case are dipping method, coating method, spraying method and treatment in a washing machine. Examples of the fibre used are various kinds of synthetic fibres such as polyester and polyamide and various kinds of natural fibres such as wool, cotton and silk. The fibre may also be in a form of thread, textile, nonwoven fabric, fibre in a sheet form, clothing and other products.

Advantages of the Invention

[0027] When fibre is contacted to a treating liquid containing the fibre treating agent of the present invention, the treating agent contained in the treating liquid is separated out onto the surface of the fibre and a thin macromolecular film is formed. In the case of the fibre treating agent of the present invention, the organopolysiloxane chain shows excellent separation from the treating liquid onto the surface of the fibre and, therefore, even a treating liquid in a low concentration is able to form a thin macromolecular film onto the surface of the fibre. The fibre which is treated with the fibre treating agent of the present invention has excellent softness and repulsive force or shape-holding property and also has an excellent lubricity (sliding property) whereby it has excellent texture and touch. The fibre treating agent of the present invention is applied not only for giving the aforementioned softness, repulsive property, lubricity, shape-holding property, etc. to the fibre but also for improving the lubricity of yarn or

thread during the sewing step.

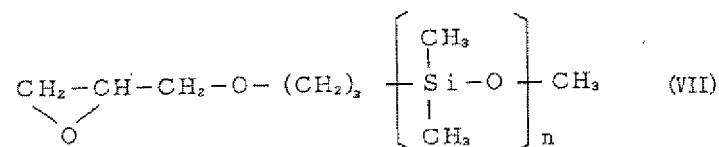
Examples

[0028] The present invention will now be illustrated in more detail by way of the following Examples although the present invention is not limited thereto. Incidentally, % in the following Examples stands for that by weight.

[0029] Referential Example 1

Cationized starch (a product where glycidyl trimethylammonium chloride is subjected to an addition reaction to starch) (20 g) was dispersed in a solution containing 20 g of water, 0.3 g of sodium hydroxide and 80 g of isopropyl alcohol (IPA) and stirred at 75 to 80°C for 30 minutes. Then the resulting liquid was cooled down to 50°C, 8 g of organopolysiloxane represented by the following formula (VII) was added, the mixture was stirred for 7 hours and the resulting dispersion was cooled down to room temperature, neutralised and filtered to recover a solid. The solid was washed with IPA and dried to give a cationized starch in which organopolysiloxane group was graft-bonded via hydroxyl group in starch.

[0030] Weight-average molecular weight of the organopolysiloxane-containing cationized starch was about 500,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 1.0%. Said compound was soluble in water.



(molecular weight: about 10,000 (n = 132))

[0032] Referential Example 2

The same experiment as in Referential Example 1 was carried out except that hydroxyethylated starch was used instead of cationized starch. Weight-average molecular weight of the organopolysiloxane-containing hydroxyethylated starch prepared hereinabove was about 100,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 2.0%. Said compound was soluble in water and in 50% aqueous solution of ethanol.

[0032] Referential Example 3

Organopolysiloxane (10 g) having the same structure as the compound of the formula (VII) shown in Referential Example 1 and having

molecular weight of about 5,000 ($n = 66$) was dissolved in 200 g of IPA. The solution was mixed with 20 g of water and 0.3 g of potassium hydroxide and then 20 g of guar gum was dispersed therein. The dispersion was heated at 70°C and stirred for 3 hours. The resulting liquid was treated in the same manner as mentioned in Referential Example 1 to give guar gum where organopolysiloxane was graft-bonded via hydroxyl group in guar gum. Weight-average molecular weight of the resulting organopolysiloxane-containing guar gum was about 250,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 4.5%. Said compound was soluble in water and in 15% aqueous solution of sodium lauryl polyoxyethylenesulphate.

[0033] Referential Example 4

The same experiment as in Referential Example 1 was carried out except that chitosan (weight-average molecular weight: about 100,000; degree of deacetylation: about 50%) was used instead of cationized starch and that 15% of organopolysiloxane was used. Weight-average molecular weight of the resulting organopolysiloxane-containing chitosan prepared hereinabove was about 120,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 15%. Said compound was soluble in water and in 50% aqueous solution of sodium lauryl polyoxyethylenesulphate.

[0034] Referential Example 5

Gelatine (20 g) which was produced by an acid-treating method (weight-average molecular weight: about 150,000; isoelectric point pH: 7 to 9) and 0.5 g of sodium hydroxide were dissolved in 50 g of water at 40°C and dispersed in 200 ml of an IPA solution of 40°C containing 10 g of organopolysiloxane as mentioned in Referential Example 1. The resulting dispersion was heated up to 50°C, stirred for 7 hours, cooled down to room temperature, neutralised and allowed to stand and the IPA layer which was an upper layer was removed. Water (50 g) was mixed therewith, 500 ml of IPA was added thereto and a macromolecular substance was re-precipitated. After conducting such a re-precipitating operation twice, the precipitate was washed with IPA and dried to give gelatine where organopolysiloxane was graft-bonded via amino group. Weight-average molecular weight of the resulting organopolysiloxane-containing gelatine prepared hereinabove was about 170,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 11%. Said compound was soluble in ethanol and also soluble in water without formation of gel even at the temperature of 35°C or lower. Therefore, this compound is useful as a non-gelling gelatine.

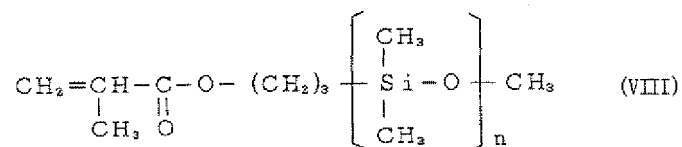
[0035] Referential Example 6

The same experiment as in Referential Example 5 was carried out

except that hydrolysed collagen (weight-average molecular weight: about 150,000; isoelectric point pH: 7 to 9) was used instead of gelatine and that organopolysiloxane having the same structure as the compound of the formula (VII) shown in Referential Example 1 and molecular weight of about 1,000 ($n = 13$) was used. Weight-average molecular weight of the resulting organopolysiloxane-containing collagen prepared hereinabove was about 17,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 10%. Said compound was soluble in water and in 5% aqueous solution of ethanol.

[0036] Referential Example 7

Hydroxypropylated starch (10 g), 0.6 g of cerium ammonium nitrate and 25 ml of 0.1N nitric acid were mixed with and dissolved in 100 g of water. Polysiloxane (1.0 g) as shown by the following formula (VIII) was dispersed in the above-prepared solution together with blowing of nitrogen gas thereinto and the dispersion was stirred at 35°C for 5 hours. After cooling down to room temperature, the reaction solution was added to 3 litres of acetone so that a macromolecular substance was separated out. The precipitate was washed with acetone and IPA and dried to give hydroxypropylated starch where organopolysiloxane was graft-bonded. Weight-average molecular weight of the resulting organopolysiloxane-containing hydroxypropylated starch prepared hereinabove was about 1,00,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 8%. Said compound was soluble in water and in 5% aqueous solution of ethanol.



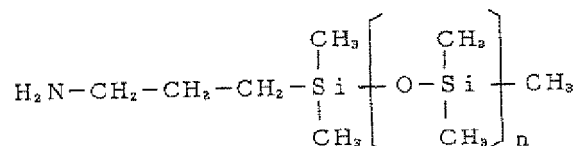
(Molecular weight: about 1,000 ($n = 12$))

[0037] Referential Example 8

Starch (20 g), 9 g of sodium hydroxide and 80 g of water were mixed, heated at 70 to 80°C to make it pasty followed by cooling down to 60°C. To this were added 35 g of isopropanol (IPA) and 20 g of epichlorohydrin followed by stirring at 60°C for 2 hours. The resulting mixture was cooled down to room temperature, 500 g of IPA was added thereto and the solid contained therein was subjected to decantation and washed with IPA. According to such a process, a reaction took place among hydroxyl group in starch molecule and a part of epoxy group and chlorine in epichlorohydrin to give starch containing epoxy group and a partial chlorine atom as

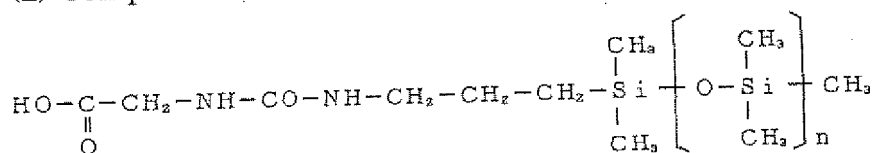
reaction-reactive groups in a molecule. To this solid were added 20 g of water, 80 g of IPA and 6 g of organopolysiloxane having the following structure (compounds A to H) followed by stirring at 50°C for 5 hours. The reaction solution was cooled down to room temperature and the solid was recovered by filtration, washed with IPA and dried. Molecular weight, etc. of the products produced as such where organopolysiloxane was graft-bonded to hydroxyl group in starch via a spacer compound are shown in Table 1.

[0038] (1) Compound A



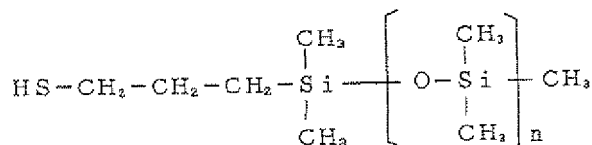
(Molecular weight: about 10,000 (n = 133))

(2) Compound B



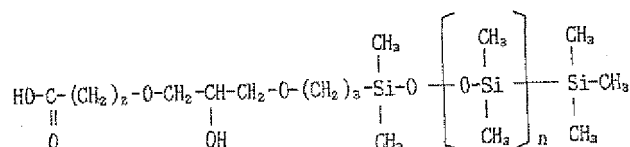
(Molecular weight: about 20,000 (n = 270))

(3) Compound C



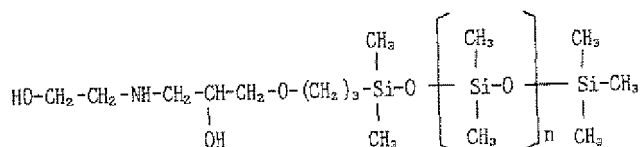
(Molecular weight: about 30,000 (n = 400))

(4) Compound D



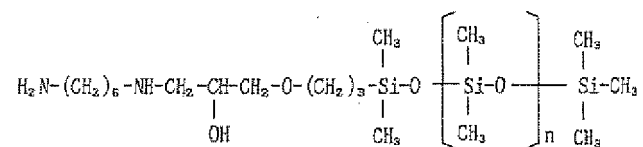
(Molecular weight: about 5,000 (n = 63))

(5) Compound E



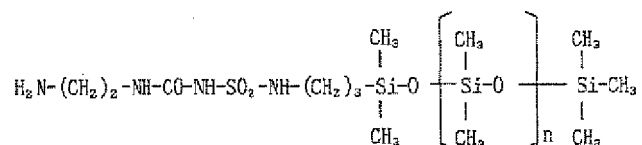
(Molecular weight: about 15,000 (n = 200))

(6) Compound F



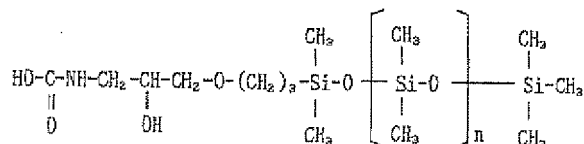
(Molecular weight: about 37,000 (n = 500))

(7) Compound G



(Molecular weight: about 30,000 (n = 400))

(8) Compound H



(Molecular weight: about 20,000 (n = 265))

[0042] [Table 1]

Experiment Nos.	Organopolysiloxane Compound	Products	
		Weight-Av. Mol. Wt.	Amt. of Organopolysiloxane (%)
1	Compound A	120,000	16
2	Compound B	110,000	10
3	Compound C	110,000	8
4	Compound D	110,000	14
5	Compound E	110,000	14
6	Compound F	120,000	15
7	Compound G	110,000	12
8	Compound H	110,000	10

[0043] Referential Example 9

Cationized starch (20 g) which was prepared by subjecting starch to an addition reaction using glycidyl trimethylammonium chloride was dissolved in 20 g of water and 80 g of dimethyl sulfoxide, mixed with 0.3 g of sodium hydroxide and 8.5 g of polysiloxane having the same structure as that used in Referential Example 1 (polysiloxane having the structure of the aforementioned formula (VII) where n is 132 and molecular weight is about 10,000) and stirred at 70°C for 5 hours. The mixture was cooled down to room temperature, neutralised with diluted hydrochloric acid and mixed with about 2 litres of IPA and the solid separated out therefrom was washed with IPA and dried to give organopolysiloxane-containing cationized starch where organopolysiloxane group was graft-bonded via hydroxyl group in cationized starch. Weight-average molecular weight of the resulting organopolysiloxane-containing cationized starch prepared hereinabove was about 30,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 0.2%.

[0044] Referential Example 10

Cationized guar gum (20 g) which was prepared by subjecting guar gum to an addition reaction using glycidyl trimethylammonium chloride and 0.3 g of sodium hydroxide were dispersed in 105 g of 80% aqueous solution of IPA, mixed with 0.5 g of polysiloxane having the same structure as that used in Referential Example 1 and having molecular weight of about 30,000 ($n = 403$) and stirred at 50°C for 2 hours. The mixture was cooled down to room temperature, neutralised with diluted hydrochloric acid and filtered to remove liquid and the resulting solid was washed with about 100 ml of IPA for five times followed by drying to give organopolysiloxane-containing guar gum where organopolysiloxane group was graft-bonded via hydroxyl group in guar gum. Weight-average molecular weight of the resulting organopolysiloxane-containing guar gum prepared hereinabove was about 250,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 0.05%.

[0045] Referential Example 11

Hydroxyethylated starch (20 g) and 0.5 g of potassium hydroxide were mixed with 100 g of 80% aqueous solution of IPA and 0.8 g of polysiloxane having the same structure as that used in Referential Example 1 and having molecular weight of about 5,000 ($n = 65$) was added thereto and the mixture was stirred at 50°C for 3 hours. The resulting liquid was subjected to separation and purification by the same method as mentioned in Referential Example 10 to give organopolysiloxane-containing hydroxyethylated starch where organopolysiloxane group was present on the side chain. Weight-average molecular weight of the resulting polymer was about 10,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 0.1%.

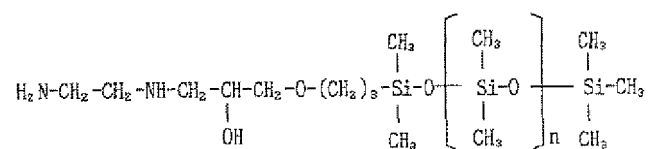
[0046] Referential Example 12

An acid-treated gelatine (60 g) and 1.5 g of sodium hydroxide were dissolved in 30% aqueous solution of IPA and 3 g of the same polysiloxane as that used in Referential Example 9 was added thereto and the mixture was stirred at 50°C for 5 hours. The liquid was cooled down to room temperature, neutralised with diluted hydrochloric acid and mixed with about 1 litre of IPA so that a macromolecular substance was separated out. This substance was washed with IPA and hexane and dried to give organopolysiloxane-containing gelatine having organopolysiloxane group on the side chain. Weight-average molecular weight of the resulting polymer was about 30,000 and amount of the organopolysiloxane therein was 0.3%. Aqueous solution of said polymer had a property which is specific to gelatine that gelling takes place upon cooling.

[0047] Referential Example 13

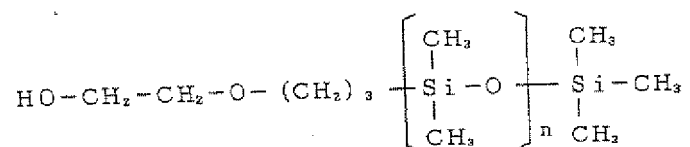
Starch (20 g) was mixed with 6 g of sodium hydroxide and 80 g of water and the mixture was made pasty by heating at 70 to 80°C followed by cooling down to 60°C. To this were added 35 g of IPA and 2 g of epichlorohydrin, the mixture was stirred at 70°C for 2 hours and cooled down to room temperature, 500 g of IPA was added thereto, the mixture was subjected to decantation and the resulting solid was washed with IPA to give starch in which hydroxyl group in the starch molecule was made to react with mostly chlorine atom and partially epoxy group in the epichlorohydrin molecule so that there were epoxy group and partially chlorine group as reaction active groups in the molecule. After that, 20 g of water, 80 g of IPA and 0.2 g of the organopolysiloxane having the structure each being represented by the following formulae I to K were added to the above-prepared solid and the mixture was stirred at 50°C for 7 hours. After the resulting reaction solution was cooled down to room temperature, it was neutralised with diluted hydrochloric acid and the resulting solid was filtered to recover, washed with IPA and dried. Molecular weight and amount of organopolysiloxane of the reaction product where organopolysiloxane group was graft-bonded to hydroxyl group in starch via a spacer compound are shown in Table 2.

[0048] (1) Compound I



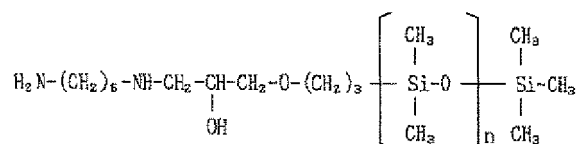
(Molecular weight: about 10,000 (n = 132))

(2) Compound J



(Molecular weight: about 5,000 (n = 65))

(3) Compound K



(Molecular weight: about 20,000 (n = 166))

[0049] [Table 2]

Organopolysiloxane Compound	Products	
	Weight-Av. Mol. Wt.	Amt. of Organopolysiloxane (%)
Compound 1	30,000	0.3
Compound 2	30,000	0.3
Compound 3	30,000	0.3

[0050] Comparative Example 1

Commercially available vinyl emulsion (Yodozol [trade name] manufactured Kanebo; amount of polyvinyl chloride: 40%) was diluted to 2% using pure water to prepare a fibre treating agent of Comparative Example 1.

[0051] Comparative Example 2

A 2% aqueous solution of commercially available hydroxypropylated starch (Biostarch [trade name] manufactured by Nichiden Kagaku) was used as a fibre treating agent of Comparative Example 2.

Comparative Example 3

A 40% aqueous dispersion of SH-200 was used as a fibre treating agent of Comparative Example 3. Incidentally, SH-200 is dimethyl polysiloxane manufactured by Toray Silicone.

[0052] Example 1

An original liquid containing 2 g of fibre treating agent in 60 ml of a solvent was filled in an aerosol can together with propellant to prepare an aerosol product. The ratio of the original liquid to the propellant was made 60/40 by volume. The resulting aerosol product contains 2 g of the fibre treating agent (polymer) in 100 ml of sum of the original liquid and the

propellant. Details of the aerosol products prepared as such are shown in Table 3.

[0053] [Table 3]

Aerosol Product Nos.	Original Liquid		Propellant
	Fibre Treating Agent	Solvent	
1	Ref. Ex. 1	Water	Dimethyl ether
2	Ref. Ex. 2	Water	Dimethyl ether
3	Ref. Ex. 3	Water	Dimethyl ether
4	Ref. Ex. 5	Water	Dimethyl ether
5	Ref. Ex. 6	Water	Dimethyl ether
6	Ref. Ex. 11	Water	Dimethyl ether
7	Comp. Ex. 1	Water	Dimethyl ether
8	Comp. Ex. 2	Water	Dimethyl ether
9	Comp. Ex. 3	Water	Dimethyl ether

[0054] Each of the above-prepared aerosol products was homogeneously sprayed for 4 seconds onto each of the following test cloth (20 cm × 20 cm) and dried for 6 hours in a constant-temperature and constant-humidity chamber where temperature and relative humidity were kept at 25°C and 50%, respectively. The test cloth treated as such was subjected to an organoleptic evaluation and the result is shown in Table 4.

(Test Cloth)

Test cloth A: acrylate cloth

Test cloth B: blended fabric of Tetron with cotton

Test cloth C: Nylon

Test cloth D: broadcloth of cotton (#60)

In the above-mentioned test clothes, those of A to C were tested after subjecting 1 kg of the cloth to a pretreatment with 10 ml of perchloroethylene for 30 minutes using a dry cleaning tester (manufactured by Tester Sangyo). With regard to the test cloth D, 1 kg of the cloth was washed with 25 g of powdery detergent (Hi-Top manufactured by Lion) using a washing machine for domestic use before the test. Each test cloth was air-dried and cut into a size of 20 cm × 20 cm.

[0055] The organoleptic evaluation for the treated test cloth was carried out in terms of hardness/softness, smoothness in ironing and texture according to the following criteria.

(Hardness/softness)

point 1: as hard as the fibre treated with a sprayed paste

point 2: as hard as the fibre treated with a soft paste

point 3: a bit hard

point 4: the same as in the case of non-treated cloth
point 5: as soft as the fibre treated with silicone oil
point 6: as soft as the fibre treated with cationic softener

(Smoothness in ironing)

oo: very smooth

o: smooth

Δ: a bit smooth

×: the same as in the case of non-treated cloth

(Texture)

oo: soft and abundant in repulsive property

o: a bit soft and having repulsive property

Δ: poor in any of softness and repulsive property

×: the same as in the case of non-treated cloth

[0056] [Table 4]

Aerosol Product Nos.	Hardness/Softness				Smoothness in Ironing				Texture			
	Test Cloth				Test Cloth				Test Cloth			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1	3	2	3	2	o	oo	o	oo	o	o	o	o
2	3	3	3	2	o	o	o	oo	o	o	o	o
3	4	3	4	2	Δ	oo	o	oo	Δ	o	Δ	o
4	3	3	2	2	o	o	oo	oo	o	o	o	o
5	4	4	4	4	o	o	oo	oo	o	o	oo	oo
6	3	2	3	2	o	o	o	o	o	o	o	o
7	2	2	1	1	×	×	×	×	×	×	×	×
8	1	1	1	1	×	×	×	×	×	×	×	×
9	5	5	5	5	o	o	o	o	o	o	o	Δ

[End]

PN - JP7268778 A 19951017
 PD - 1995-10-17
 PR - JP19940075369 19940322
 OPD - 1994-03-22
 TI - TEXTILE TREATING AGENT
 IN - SHIMIZU YOSHIO; TAKIZAWA MASAHIRO
 PA - LION CORP
 IC - D06M15/03 ; C08B15/00 ; C08B37/00 ; C08H1/00 ; D06M15/15

© WPI / DERWENT

TI - Fibre treating agent and cosmetic material - comprising polymeric cpd. having organo:siloxane as side chains.
 PR - JP19940340249 19941229;JP19940060335 19940303;JP19940075368 19940322;JP19940075369 19940322;JP19940169059 19940628
 PN - WO9523889 A1 19950908 DW199541 D06M15/263 Jpn 158pp
 - JP7243173 A 19950919 DW199546 D06M15/263 014pp
 - JP7268778 A 19951017 DW199550 D06M15/03 013pp
 - JP8183826 A 19960716 DW199638 C08F290/06 010pp
 PA - (LIOY) LION CORP
 IC - A61K7/00 ;C08B15/00 ;C08B37/00 ;C08F30/08 ;C08F290/06 ;C08H1/00 ;C09D183/04 ;C09D183/10 ;D06M15/03 ;D06M15/15 ;D06M15/263 ;D06M15/333 ;D06M15/356 ;D06M15/643
 IN - ISODA M; NAKAYAMA K; SHIBAZAKI K; SHIMIZU Y; TAKIZAWA M
 AB - WO9523889 A fibre treating agent (a) comprises a vinyl polymer of Mw 5,000-5,000,000 and contg. organopolysiloxane side chains having 2-500 Si atoms.
 - ADVANTAGE - The fibre treating agent improves softness and appearance of fabrics. The cosmetic material renders the treated surfaces smoothness, gloss and stain resistance.
 - (Dwg. 0/0)
 OPD - 1994-03-03
 CT - EP03833310;EP0469613;JP2214791;JP489813;JP593071;JP60190408;US5068295
 DN - CN KR US
 DS - AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
 AN - 1995-320597 [38]

© PAJ / JPO

PN - JP7268778 A 19951017
 PD - 1995-10-17
 AP - JP19940075369 19940322
 IN - SHIMIZU YOSHIO; others: 01
 PA - LION CORP
 TI - TEXTILE TREATING AGENT
 AB - PURPOSE:To obtain a textile treating agent composed of a polysaccharide compound or a protein compound respectively having organosiloxane side chains, useful for treatment of a fiber, capable of applying respectively excellent softness, repulsion, shape retention and smoothness thereto and biodegradable.
 - CONSTITUTION:This textile treatment agent is composed of an organopolysiloxane-containing polysaccharide compound synthesized by reacting a polysaccharide as the main chain with a reactive group as the side chain composed of an organopolysiloxane represented by the formula [A is a divalent bonding group; B is a divalent aliphatic group; R<1> to R<5> each is an aliphatic group or an

aromatic group; (p) is 0 or 1; (m) is 0 or 1; (n) is 5 to 500] or is composed of a substance synthesized from a protein compound as the main chain and an organopolysiloxane chain of the formula (the symbols are the same as in the previous compound). The treatment agent can give respectively excellent stiffness, smoothness in ironing and touch feeling to a textile by dissolving or dispersing it in water and/or alcohol and applying the resultant treatment liquid to the textile.

I - D06M15/03 ;C08B15/00 ;C08B37/00 ;C08H1/00 ;D06M15/15

特開平7-268778

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/03				
C 0 8 B 15/00		7433-4C		
37/00		Z 7433-4C		
C 0 8 H 1/00	NVD			
D 0 6 M 15/15				

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平6-75369	(71) 出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月22日	(72) 発明者	清水 喜雄 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72) 発明者	滝沢 正博 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 繊維処理剤

(57) 【要約】

【目的】 柔軟性でかつ反撥性又は保形性に富み、しかも滑沢性に優れ、さらに生分解性が期待される繊維処理剤及び繊維の処理方法を提供する。

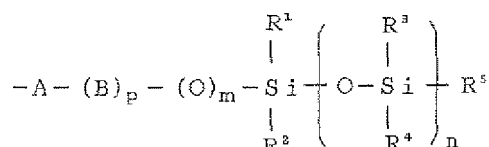
【構成】 多糖化合物からなる主鎖とオルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されているオルガノポリシロキサン含有多糖化合物からなる繊維処理剤。蛋白質化合物からなる主鎖とオルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されているオルガノポリシロキサン含有蛋白質化合物からなる繊維処理剤。前記繊維処理剤を溶解状又は分散状で含む処理液に繊維を接触させることを特徴とする繊維の処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多糖化合物からなる主鎖と、オルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されているオルガノポリシロキサン含有多糖化合物からなる繊維処理剤。

【請求項2】 オルガノポリシロキサン含有多糖化合物における側鎖が、下記一般式で表されるオルガノポリシロキサン鎖であることを特徴とする請求項1に記載の繊維処理剤。

【化1】

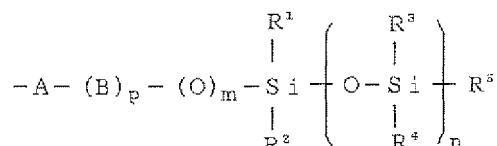


(式中、Aは2価結合基、Bは2価脂肪族基を示し、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は同一でも異なってもよく、脂肪族基又は芳香族基を示し、pは0又は1、mは0又は1、nは5～500の整数を示す)

【請求項3】 蛋白質化合物からなる主鎖と、オルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されているオルガノポリシロキサン含有蛋白質化合物からなる繊維処理剤。

【請求項4】 オルガノポリシロキサン含有蛋白質化合物における側鎖が、下記一般式で表されるオルガノポリシロキサン鎖であることを特徴とする請求項3に記載の繊維処理剤。

【化2】



(式中、Aは2価結合基、Bは2価脂肪族基を示し、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は同一でも異なってもよく、脂肪族基又は芳香族基を示し、pは0又は1、mは0又は1、nは5～500の整数を示す)

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの繊維処理剤を溶解状又は分散状で含む処理液に繊維を接触させることを特徴とする繊維の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オルガノポリシロキサンを側鎖として含有する多糖化合物又は蛋白質化合物からなる繊維処理剤及びそれを用いる繊維の処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 繊維製品は洗濯を繰り返すと形が崩れて風合いが粗硬になるから、これを防ぐために多数の柔軟処理剤や風合改良剤が提案されている。これらのうち、オルガノポリシロキサン鎖を含む繊維処理剤は性能面

特に優れており、特開昭58-126378号公報には、ビニル基含有オルガノポリシロキサンとSi-H基含有オルガノポリシロキサンとビニルモノマーとの共重合物から成る繊維処理剤が開示されている。しかし、この繊維処理剤では充分満足できる柔軟な風合いが得られないため、柔軟性と反撥性の両者を備えた繊維処理剤の開発が進められ、特開平1-168971号公報、特開平1-168972号公報及び特開平4-89813号公報には、ラジカル反応性基を持つ高分子量オルガノポリシロキサンにアクリル系モノマーとビニル系モノマーをグラフト共重合させたエマルジョンからなる繊維処理剤が提案されている。これらの繊維処理剤は、いずれも主鎖が合成高分子であるため、生分解性は期待できず、自然環境破壊の原因となる危険性がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、以下の通りである。

(1) 柔軟性でかつ反撥性又は保形性に富み、しかも滑沢性に優れ、さらに生分解性が期待される繊維処理剤を提供すること。

(2) オルガノポリシロキサン鎖を側鎖として有する高分子からなり、水及び/又はアルコール水溶液に可溶性或いは水分散性の繊維処理剤を提供すること。

(3) オルガノポリシロキサン鎖からなる側鎖を有する高分子からなる繊維処理剤を提供すること。

(4) 前記処理剤を溶解状又は分散状で含む処理液を用いる繊維の処理方法を提供すること。

本発明の他の課題は、以下の説明において明らかに理解されるであろう。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、多糖化合物からなる主鎖とオルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されているオルガノポリシロキサン含有多糖化合物からなる繊維処理剤が提供される。また、本発明によれば、蛋白質化合物からなる主鎖とオルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されているオルガノポリシロキサン含有蛋白質化合物からなる繊維処理剤が提供される。さらに、本発明によれば、前記繊維処理剤を溶解状又は分散状で含む処理液に繊維を接触させることを特徴とする繊維の処理方法。

【0005】

以下、本発明のオルガノポリシロキサンを含有する多糖化合物及び蛋白質化合物について詳述する。

(オルガノポリシロキサン含有多糖化合物) 多糖化合物としては、従来公知の各種のもの、例えば、セルロース、ヘミセルロース等の木質系多糖類；アラビアガム、トラガントガム、トロロアオイ等の植物粘質物；ペクチン、でんぷん、こんにゃく、マンナン等の果肉根茎由

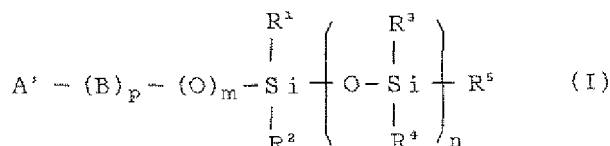
来の多糖類；グアーガム、ローカストビーンガム、タマリンドガム、クインスードガム等のマメ科多糖類；アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系多糖類；キサンタンガム、デキストラン、プルラン、レバン等の微生物系多糖類；キチン、キトサン、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸等の動物由来の多糖類；前記多糖類の水溶性誘導体、例えば、カルボキシメチル化、硫酸化、リン酸化、メチル化、エチレングリコール付加、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド付加、ヒドロキシプロピル化、アシル化、カチオン化、低分子化等の処理による各種誘導体；等を挙げることができる。これらの多糖化合物は、その多糖化合物の

種類に応じて水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ等の反応基を1種又は2種以上含有する。多糖化合物の重量平均分子量は、通常、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ である。

【0006】前記多糖化合物にオルガノポリシロキサンからなる側鎖を導入するには、多糖化合物に直接又はスパーサー化合物を介して、オルガノポリシロキサン化合物を反応させればよい。オルガノポリシロキサン化合物は、その末端に反応基を有するもので、例えば、下記一般式（I）で表されるものを用いることができる。

【0007】

【化3】



【0008】前記式に示した符号は次のことを意味する。A'は、多糖化合物に対し直接又はスパーサー化合物を介して反応結合し得る反応基である。このような反応基としては、エポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、アミノ基、イミノ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基等を挙げることができる。Bは、2価脂肪族基を示す。該脂肪族基としては、アルキレン基、主鎖中に酸素原子、窒素原子、イオウ原子等を持つアルキレン基、主鎖中にフェニレン基等のアリーレン基を含むアルキレン基、主鎖中にカルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を含むアルキレン基等が挙げられる。また、脂肪族基の末端原子は、酸素、窒素、イオウ原子等のヘテロ原子であることができる。さらに、これらの脂肪族基はヒドロキシ基やアルコキシ基、アルキル基等を置換基として持つことができる。二価脂肪族基Bとしては以下のものを例示することができる。

【0009】

【化4】

- (1) $-(CH_2)_x-$
- (2) $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_y-$
- (3) $-NH-(CH_2)_x-$
- (4) $-(CH_2)_x-NR-(CH_2)_y-(NH)b-(CH_2)_s-$
- (5) $-(CH_2)_s-(NR)b-(CH_2)_v-C_6H_4-(CH_2)_w-$
- (6) $-(CH_2)_x-(NR)-CO-NR-C_6H_4-(CH_2)_p-$
- (7) $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_x-NR-L$
- (8) $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_x-O-L$
- (9) $-NR-CH_2-CH(OH)-L$
- (10) $-(CH_2)_x-(CHR^6)b-O-CH_2-CH(OH)-L$
- (11) $-(CH_2)_x-OCO-(CH_2)_y-COO-CH_2-CH(OH)-L$
- (12) $-(CH_2-CHR^6-O)_x-(CH_2-CHR^7-O)_s-CH_2-CH(OH)-L$

前記した（1）～（12）の各式中、bは0又は1；p

は1～8；sは0～12；vは0～12；wは0～12；xは1～12；yは1～12の整数を示す。R、R⁶、R⁷は水素又は炭素数1～12のアルキル基を示す。Lは式（1）～（6）の中から選ばれるいずれかの2価脂肪族基を示す。

【0010】前記一般式（I）中のR¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は同一でも異なってもよく、脂肪族基や芳香族基を示す。脂肪族基には、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基等の低級アルキル基や低級アルコキシ基が含まれる。芳香族基には、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリール基、アリールアルキル基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基等が含まれる。また、これらの置換基はアルキル基やアルコキシ基等の置換基を持っていてもよい。一般式（I）におけるpは0又は1；mは0又は1；nは5～500の整数を示す。

【0011】前記したオルガノポリシロキサン化合物は、その反応基A'を介して多糖化合物に反応結合させることができる。例えば、A'がエポキシ基やイソシアネート基等の活性水素に対して反応性を持つ基であれば、多糖化合物中に含まれている水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ等の反応基に結合する活性水素と反応させることで多糖化合物に結合させることができる。この場合の反応は、水中又は極性有機溶媒中で酸や塩基を触媒として行うことができる。A'がアミノ基やイミノ基等の塩基性反応基であれば、多糖化合物中に含まれるエポキシ基やイソシアネート基等との反応で、多糖化合物に結合させることができる。A'が水酸基、メルカプト基、カルボキシル基の場合には、多糖化合物中に含まれるカルボキシル基やエポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基、アルデヒド基等と反応させることで多糖化合物に結合させることができる。

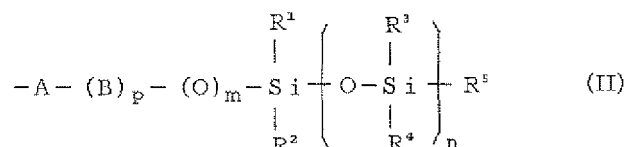
【0012】A'がビニル基、ビニルエーテル基、ビニ

ルエステル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等の重合性二重結合を有する反応基の場合は、グラフト共重合法により多糖化合物に反応結合させることができる。このグラフト共重合反応は、硝酸セリウムアンモニウム塩のようなセリウム塩を触媒として酸性条件下、20～60℃で行うことができる。このグラフト共重合反応については、「工業化学雑誌」64巻、213～218頁(1961年)に詳記されている。このグラフト共重合反応では、多糖化合物中から主

に水素原子が引抜かれ、ここに重合性二重結合を有するオルガノポリシロキサン化合物がグラフト重合する。

【0013】オルガノポリシロキサン化合物と多糖化合物との反応生成物において、オルガノポリシロキサン化合物に非重合性の化合物〔一般式(I)において、A'が重合性二重結合を持たない反応基〕を用いた場合には、下記一般式(II)で表されるオルガノポリシロキサン鎖が側鎖として多糖化合物に結合する。

【化5】



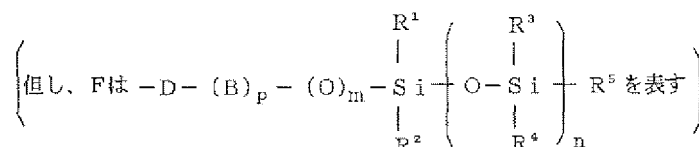
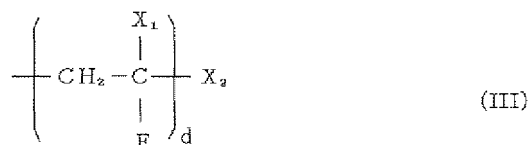
式中、Aは前記一般式(I)における反応基A'由来の2価結合基であり、例えば、エポキシ基由来の結合基、イソシアネート基由来の結合基、アミノ基由来の結合基、イミノ基由来の結合基、水酸基由来の結合基、メルカプト基由来の結合基、カルボキシル基由来の結合基等である。

【0014】一般式(I)における反応基A'と一般式(II)における2価結合基Aとの関係についてさらに詳記すると、エポキシ基の場合は多糖化合物中の活性水素と反応して結合基： $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ が形成される。イソシアネート基の場合は多糖化合物中の活性水素と反応して結合基： $-\text{CONH}-$ が形成される。アミノ基の場合は多糖化合物中のエポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基、アルデヒド基等と反応して結合基： $-\text{NH}-$ が形成される。イミノ基の場合は多糖化合

物中のエポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基、アルデヒド基等と反応して結合基： $-\text{NR}-$ (R：アルキル基)が形成される。水酸基の場合は多糖化合物中のカルボキシル基と反応して結合基： $-\text{O}-$ が形成される。メルカプト基の場合は多糖化合物中のエポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基、ビニル基等と反応して結合基： $-\text{S}-$ が形成される。

【0015】オルガノポリシロキサン化合物と多糖化合物との反応生成物において、オルガノポリシロキサン化合物にラジカル重合性化合物〔一般式(I)において、A'が重合性二重結合を含む反応基〕を用いた場合には、下記一般式(III)で表されるオルガノポリシロキサン鎖が側鎖として多糖化合物に結合する。

【化6】



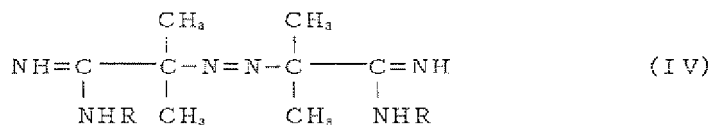
前記式中、Dは重合性化合物から炭素-炭素二重結合部を除いた残基であり、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{Ph}-$ (Ph：フェニル基)等である。X₁は水素、アルキル基、 $-\text{COOR}$ (R：アルキル基)、フェニル基、シアノ基等である。X₂はラジカル重合反応の停止末端を示し、水素、水酸基、アルコキシ基、重合開始剤残基等である。dは1～300の整数を示す。B、R¹～R⁵、p、m及びnは前記一般式(I)に関して示したものと同一である。

【0016】前記重合開始剤残基を重合開始剤との関連で具体的に示すと次の通りである。

(1) 重合開始剤として、硫酸セリウム・アンモニウムや硝酸セリウム・アンモニウム等の金属塩を使う場合の重合開始反応は、酸化反応なので重合開始剤残基が生成物中に残らず、この場合のX₂は溶媒残基を示し、溶媒が水の場合は水素又は水酸基である。

(2) 重合開始剤として、過硫酸塩(M₂S₂O₈)とハロゲン化リチウム(LiX、X：Br、Cl、I等)との組合せ、又は過硫酸塩と酸性亜硫酸塩(MHSO₃、M：Na、K、NH₄等)との組合せを用いる場合には、重合開始剤残基X₂として前者では $-\text{SO}_4-$ と $-\text{X}$ 、後者では $-\text{SO}_4-$ と $-\text{SO}_3\text{H}$ を示す。

【0017】(3) 重合開始剤として、下記一般式 (I V) で表されるものを使用する場合は、その重合開始剤



(式中、Rは水素、低級アルキル基、ヒドロキシアルキル基、フェニル基、置換フェニル基等を示す)

残基X₂は下記一般式 (V) で表される。

【化7】



〔式中、Rは一般式 (IV) のRと同じ意味を有する〕

【0018】多糖化合物にオルガノポリシロキサン化合物を反応結合させる場合、多糖化合物がオルガノポリシロキサン化合物と反応し易いように、あらかじめ多糖化合物に所望の反応基をスパーサー化合物を介して導入することができる。スパーサー化合物としては、多糖化合物に結合し得る反応基とオルガノポリシロキサン化合物の反応基と結合し得る反応基を有する化合物が用いられる。スパーサー化合物としては、例えば、エピクロロヒドリンやグリンドール、(メタ) アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物；エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド；臭化シアン等のハロゲン化シアン；(メタ) アクリル酸クロライド等の重合性2重結合を持つ酸ハライド等が挙げられる。

【0019】スパーサー化合物にエピクロロヒドリンを用いる場合は、多糖化合物中の水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン基等の反応基に含まれる活性水素とエポキシ基又は塩素原子が反応し、塩素原子又はエポキシ基が多糖化合物に導入される。この場合、更にアミノ基、水酸基、メルカプト基等を分子内に2個以上有する第2のスパーサーを結合してもよい。このような第2スパーサー化合物の例としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、エチレンメルカプタン、ヘキサメチレンメルカプタン、アミノエタノール等がある。グリンドールをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中の活性水素とエポキシ基が反応して水酸基が導入される。

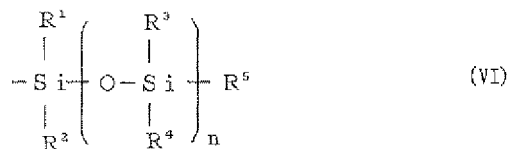
【0020】(メタ) アクリル酸グリシジルやアリルグリシジルエーテルをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中の活性水素とそのエポキシ基が反応して、多糖化合物中に重合性2重結合が導入される。アルキレンオキシドをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中のカルボキシル基、メルカプト基、アミノ基等とオキシラン環が反応して多糖化合物中に水酸基が導入される。ハロゲン化シアンをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中の活性水素とスパーサー化合物のハロ

ゲン原子が反応して、多糖化合物中にシアノ基が導入され、該シアノ基は加水分解によりカルボキシル基に変えることができる。重合性2重結合を持つ酸ハライドをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中の活性水素とスパーサー化合物中のハロゲン原子が反応して、多糖化合物中に重合性2重結合が導入される。

【0021】前記のようにしてスパーサー化合物を介して導入された反応基は、多糖化合物による立体障害を受けないので、多糖化合物中に含まれる反応基よりも高い反応性を持っている。また、スパーサー化合物はオルガノポリシロキサン化合物よりも分子量の低いものであり、オルガノポリシロキサン化合物よりも容易に多糖化合物と反応する。そして、多糖化合物に導入された反応基は、その反応基と反応性を持つ反応基を末端に有するオルガノポリシロキサン化合物と反応させることにより、オルガノポリシロキサンからなる側鎖を持つ多糖化合物を得ることができる。多糖化合物中に導入された反応基が重合性2重結合の場合は、該2重結合に重合性2重結合を持つオルガノポリシロキサン化合物〔一般式 (I) におけるA' が重合性2重結合を有する反応基〕をラジカル共重合させることにより、多糖化合物にオルガノポリシロキサン鎖を導入することができる。この場合のラジカル重合反応は、従来公知の方法に従って行うことができる。

【0022】オルガノポリシロキサン鎖を持つ多糖化合物の重量平均分子量は、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ 、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ である。また、この多糖化合物中に含まれるオルガノポリシロキサン鎖の含有率は、0.01～50重量%、好ましくは0.05～40重量%である。なお、オルガノポリシロキサン鎖の含有率は、下記一般式 (VI) で表されるオルガノポリシロキサンの含有率である。

【化9】



(式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び n は前記と同じ意味を有する)

【0023】(オルガノポリシロキサン含有蛋白質化合物)蛋白質化合物としては、ゼラチン、ニカワ、カゼイン、大豆タンパク、コラーゲン、ケラチン、フィブロイン、アルブミン、プロタミン、グロブリン、プロラミン、グルテリン、ヒストン、糖蛋白質、リン又はリポ蛋白質、前記蛋白質化合物の水溶性誘導体、例えば、カルボキシメチル化、硫酸化、リン酸化、メチル化、エチレングリコール付加、アルキレンオキサイド付加、ヒドロキシプロピル化、アシル化、カチオン化、低分子化等の処理による誘導体等を挙げることができる。これらの蛋白質化合物は、その蛋白質化合物の種類に応じて、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、水酸基等を1種又は2種以上含有するものである。蛋白質化合物の重量平均分子量は、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ である。

【0024】前記蛋白質化合物にオルガノポリシロキサンからなる側鎖を導入するには、蛋白質化合物に直接又はスパーサー化合物を介してオルガノポリシロキサン化合物を反応させればよい。オルガノポリシロキサン化合物は末端に反応基を有するもので、前記一般式(I)で表されるものを用いることができる。前記一般式(I)で表されるオルガノポリシロキサン化合物は、反応基 A' を介して蛋白質化合物に反応結合させることができる。この場合のオルガノポリシロキサン化合物を反応させる方法としては、前記した糖化合物にオルガノポリシロキサン化合物を反応させる場合と同じ方法を採用することができる。オルガノポリシロキサン鎖を有する蛋白質化合物の重量平均分子量は、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ 、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ である。また、この蛋白質化合物中に含まれるオルガノポリシロキサンの含有率は、0.01～50重量%、好ましくは0.05～40重量%である。

【0025】本発明の繊維処理剤は、前記オルガノポリシロキサンを11含有する多糖化合物又は蛋白質化合物からなるもので、これを水、アルコール、アルコール/水混合物等の媒体中に溶解させた溶液の形態で用いることができる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコールが用いられる。溶液中の繊維処理剤濃度は、0.1～40重量%、好ましくは0.1～20重量%である。

【0026】本発明の繊維処理剤は、これを水又はアルコール/水混合物中に分散させた分散液(水性エマルジョン)の形態で用いることができる。この場合、分散液中には界面活性剤や保護コロイドを添加することができる。分散液中の繊維処理剤濃度は0.01～90重量%、好ましくは0.1～70重量%である。本発明の繊維

処理剤は、前記溶液や分散液に、ジメチルエーテルや CO_2 、液化石油ガス等の噴射剤を配合したエアゾール組成物として用いることができる。本発明の繊維処理剤で繊維を処理するには、本発明の繊維処理剤を前記した形態において繊維と接触させればよい。この場合の接触処理法としては、浸漬法、塗布法、スプレー法、洗濯機内処理法等が用いられる。繊維としては、ポリエステルやポリアミド等の各種の合成繊維及び羊毛、木綿、絹等の各種の天然繊維が挙げられる。また、繊維は、糸、織物、不織布、シート状繊維製品、衣服、その他の製品等各種の形態であることができる。

【0027】

【発明の効果】本発明の繊維処理剤を含む処理液に繊維を接触させると、処理液中に含まれていた処理剤がその繊維表面に析出し、薄い高分子被膜が形成される。本発明の繊維処理剤の場合、そのオルガノポリシロキサン鎖が処理液中からの繊維表面上への析出性に優れていることから、低濃度の処理液からでも繊維表面への薄い高分子被膜の形成が可能である。本発明の繊維処理剤で処理された繊維は、柔軟性と反撥性又は保形性に優れると共に、優れた滑沢性(すべり性)を有するものであり、優れた風合い及び感触を示すものである。本発明の繊維処理剤は、繊維に対して前記した柔軟性、反撥性、滑沢性、保形性等を与えるために適用される他、縫製工程中において糸の滑り性を向上させるための繊維処理剤等として適用される。

【0028】

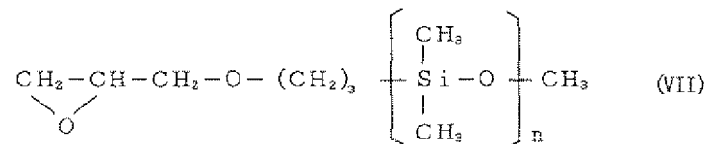
【実施例】次に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されない。なお、以下の%は重量%を示す。

【0029】参考例1

カチオン化でんぶん(でんぶんにグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを付加反応させたもの)20gを水20g、水酸化ナトリウム0.3g、イソプロピルアルコール(IPA)80gを含有する溶液に分散後、75～80℃で30分間攪拌した。次にこの液を50℃に冷却して、下記(VII)式で示されるオルガノポリシロキサン8gを加え、7時間攪拌して分散液を得、これを室温に冷却してから、中和し、ろ過により固形分を回収した。この固形分をIPAで洗浄後、乾燥させて、オルガノポリシロキサン基をでんぶん中の水酸基を介してグラフト結合したカチオン化でんぶんを得た。

【0030】このオルガノポリシロキサン含有カチオン化でんぶんの重量平均分子量は約5万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は1.0%であった。また、該化合物は水に可溶であった。

【化10】



分子量：約10,000 (n=132)

【0031】参考例2

カチオン化でんぶんの代りにヒドロキシエチルでんぶんを用いた以外は、参考例1と同様にして実験を行った。ここに得られたオルガノポリシロキサン含有ヒドロキシエチルでんぶんの重量平均分子量は約10万で、そのオルガノポリシロキサン含有率は2.0%であった。また、該化合物は水や50%エタノール水溶液に可溶であった。

【0032】参考例3

参考例1で示した(VII)式の化合物と同じ構造を持ち、その分子量が約5,000 (n=66)のオルガノポリシロキサン10gをIPA200gに溶解し、これに水20gと水酸化カリウム0.3gを混合した溶液にグアーガム20gを分散した。この分散液を70℃に加温して3時間攪拌した。この液を参考例1に記載した方法と同様に処理して、オルガノポリシロキサンをグアーガム中の水酸基を介してグラフト結合させたグアーガムを得た。ここに得られたオルガノポリシロキサン含有グアーガムの重量平均分子量は約25万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は4.5%であった。また、該化合物は水や15%ラウリルポリオキシエチレン硫酸エステルナトリウム塩水溶液に可溶であった。

【0033】参考例4

カチオン化でんぶんの代りにキトサン（重量平均分子量：約10万、脱アセチル化度：約50%）を用いるとともに、オルガノポリシロキサン15gを用いた以外は、参考例1と同様にして実験を行った。ここに得られたオルガノポリシロキサン含有キトサンの重量平均分子量は約12万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は15%であった。また、該化合物は水や15%ラウリルポリオキシエチレン硫酸エステルナトリウム塩水溶液に可溶であった。

【0034】参考例5

酸処理法で製造したゼラチン（重量平均分子量：約15万、等電点pH：7~9）20gと、水酸化ナトリウム0.5gを水50gに40℃で溶解し、これを参考例1で示したオルガノポリシロキサン10gを含む40℃のIPA溶液200ml中に分散させた。該分散液を50

℃に昇温して7時間攪拌後に室温まで冷却の後、中和し、静置して上層のIPA相を除去した。これに水50gを混合し、IPA500ミリリットルを加えて高分子を再沈した。この再沈操作を2回繰り返してからIPAで洗浄後乾燥し、オルガノポリシロキサン基をアミノ基を介してグラフト結合させたゼラチンを得た。該オルガノポリシロキサン含有ゼラチンの重量平均分子量は約17万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は11%であった。また、該化合物はエタノールに可溶な上に、35℃以下の温度でも水中でゲル化せずに溶解する性質を示した。従って、このものは非ゲル性ゼラチンとして有用である。

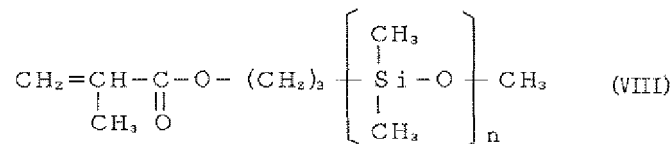
【0035】参考例6

ゼラチンの代りに加水分解コラーゲン（重量平均分子量：約15,000、等電点pH：7~9）を用いるとともに、参考例1で示した(VII)式化合物と同じ構造を持ち、分子量が約1,000 (n=13)のオルガノポリシロキサンを用いた以外は、参考例5と同様にして実験を行った。ここに得られたオルガノポリシロキサン含有コラーゲンの重量平均分子量は約17,000であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は10重量%であった。また、該化合物は水溶性及び5%エタノール水溶液に可溶性を示した。

【0036】参考例7

ヒドロキシプロピルでんぶん10g、硝酸セリウムアンモニウム塩0.6g及び0.1N硝酸25ミリリットルを水100gに混合・溶解させた。この溶液に窒素ガスを吹き込みながら下記(VIII)式で示されるポリシロキサン1.0gを分散し、35℃で5時間攪拌した。室温に冷却後、反応液をアセトン3リットル中に添加して高分子を析出させた。沈殿をアセトン及びIPAで洗浄後乾燥して、オルガノポリシロキサン基をグラフト結合したヒドロキシプロピルでんぶんを得た。該オルガノポリシロキサン含有ヒドロキシプロピルでんぶんの重量平均分子量は約100万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は8%であった。また、該化合物は水や50%エタノール水溶液に可溶性を示した。

【化11】



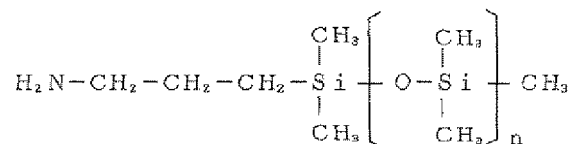
【0037】参考例8
でんぷん20g、水酸化ナトリウム9g及び水80gを混合し、70～80℃に加温して糊化後、60℃に冷却した。次に、これにイソプロパノール（IPA）35gとエピクロルヒドリン20gを加えて60℃で2時間攪拌した。この混合物を室温に冷却し、IPA500gを加えた後、デカンテーションによって該混合物に含まれる固形分をIPAで洗浄した。このような方法で、でんぷん分子中の水酸基とエピクロルヒドリン分子中の塩素原子及び一部のエポキシ基が反応し、分子中に反応活性基としてエポキシ基、部分的に塩素原子を有するでんぷん

分子量：約1,000 (n=12)

んを合成した。次に、この固形分に水20g、IPA80g及び下記構造のオルガノポリシロキサン（化合物A～H）6gを加えて50℃で5時間攪拌した。この反応液を室温に冷却後、濾過により固形分を回収してIPAで洗浄後に乾燥した。このようにして、オルガノポリシロキサン基をスペーサー化合物を介してでんぷん中の水酸基にグラフト結合させた生成物の分子量等を表1に示す。

【0038】（1）化合物A

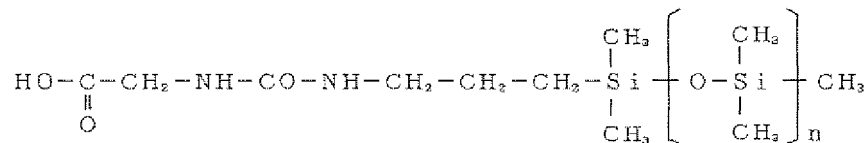
【化12】



分子量：約10,000 (n=133)

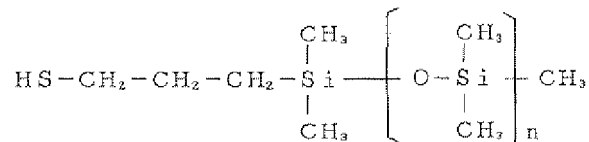
（2）化合物B

【化13】



【0039】（3）化合物C 分子量：約20,000 (n=270)

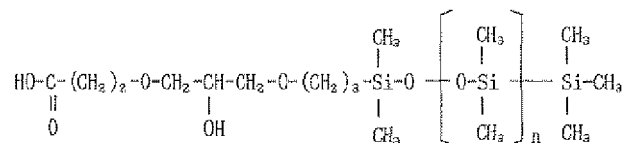
【化14】



（4）化合物D

分子量：約30,000 (n=400)

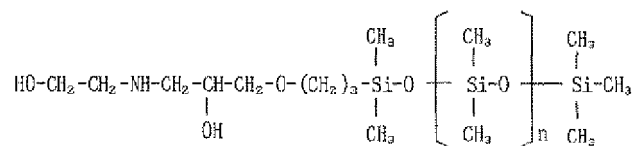
【化15】



分子量：約5,000 (n=63)

（5）化合物E

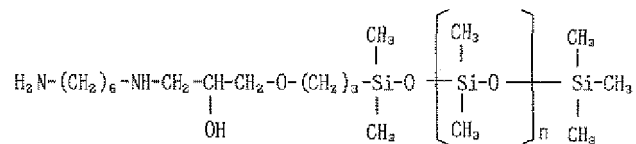
【化16】



分子量：約 15,000 (n=200)

【0041】 (6) 化合物F

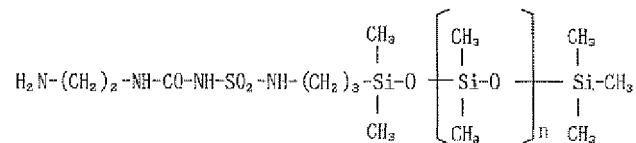
【化17】



分子量：約 37,000 (n=500)

(7) 化合物G

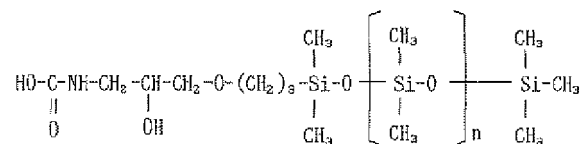
【化18】



分子量：約 30,000 (n=400)

(8) 化合物H

【化19】



分子量：約 20,000 (n=265)

【0042】

【表1】

実験 No.	オルガノポリ シロキサン化 合物	生 成 物	
		重量平均分子量	オルガノポリシロキサン含有率 (%)
1	化合物A	12万	16
2	化合物B	11万	10
3	化合物C	11万	8
4	化合物D	11万	14
5	化合物E	11万	14
6	化合物F	12万	15
7	化合物G	11万	12
8	化合物H	11万	10

【0043】参考例9

でんぷんに、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを付加反応させて得られるカチオン化でんぷん20gを、水20g、ジメチルスルホキシド80gに溶解し、これに水酸化ナトリウム0.3gと参考例1で使用了のものと同一構造のポリシロキサン〔前記(VII)式の構造でnが132、分子量が約10,000のポリシロキサン〕8.5gを混合後、70℃で5時間攪拌した。この混合液を室温に冷却し、希塩酸で中和してからIPA約2リットルと混合し、析出した固形分をIPAで洗浄後に乾燥させた。このようにして、オルガノポリシロキサン基をカチオン化でんぷん中の水酸基を介してグラフト結合したオルガノポリシロキサン含有カチオン化でんぷんを得た。このオルガノポリシロキサン含有カチオン化でんぷんの重量平均分子量は約3万で、そのオルガノポリシロキサン含有率は0.2%であった。

【0044】参考例10

グァーガムに、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを付加反応させて得られるカチオン化グァーガム20gと、水酸化ナトリウム0.3gを80%IPA水溶液105gに分散後、参考例1で使用了のものと同一構造で分子量が約30,000 (n=403)のポリシロキサン0.5gを混合し、50℃で2時間攪拌した。この混合液を室温に冷却し、希塩酸で中和してからろ過により液体を除き、固形分をIPA約100ミリリットルで5回洗浄後に乾燥させた。このようにして、オルガノポリシロキサン基を、グァーガム中の水酸基を介してグラフト結合させたオルガノポリシロキサン含有グァー

ガムを得た。このオルガノポリシロキサン含有グァーガムの平均分子量は約25万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は0.05%であった。

【0045】参考例11

ヒドロキシエチルでんぷん20gと水酸化カリウム0.5gを80%IPA水溶液100gと混合し、参考例1で使用了のポリシロキサンと同じ構造で分子量約5,000 (n=65)のポリシロキサン0.8gを加え、50℃で3時間攪拌した。生成した液を参考例10に記載した方法と同じ方法で分離・精製し、オルガノポリシロキサン基を側鎖に持つオルガノポリシロキサン含有ヒドロキシエチルでんぷんを得た。このポリマーの重量平均分子量は約10,000であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は0.1%であった。

【0046】参考例12

酸処理ゼラチン60gと水酸化ナトリウム1.5gを30%IPA水溶液に溶解し、これに参考例9で使用了のものと同一ポリシロキサン3gを加えて50℃で5時間攪拌した。この液を室温に冷却してから希塩酸で中和し、さらにIPA約1リットルと混合して高分子を析出させた。この析出物をIPAとヘキサンで洗浄してから乾燥し、オルガノポリシロキサン基を側鎖に持つオルガノポリシロキサン含有ゼラチンを得た。このポリマーの重量平均分子量は約3万で、そのオルガノポリシロキサン含有率は0.3%であった。該ポリマーの水溶液は冷却するとゲル化するゼラチン本来の水溶液物性を保有していた。

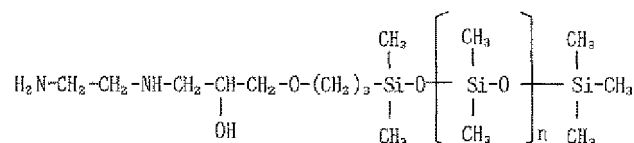
【0047】参考例13

でんぷん 20 g と水酸化ナトリウム 6 g、水 80 g を混合し、70～80℃に加熱して糊化後、60℃に冷却した。これに IPA 35 g、エピクロルヒドリン 2 g を加えて 70℃で 2 時間攪拌後、室温に冷却してから IPA 500 g を加え、さらにデカンテーションによって該混合物に含まれる固形分を IPA で洗浄した。このような方法により、でんぷん分子中の水酸基とエピクロルヒドリン分子中の主に塩素原子、部分的にエポキシ基が反応し、分子中に反応活性基としてエポキシ基、部分的に塩素原子を有するでんぷんを合成した。次に、この固形分

に水 20 g、IPA 80 g 及び下記化合物 I～K に示れる構造のオルガノポリシロキサン 0.2 g を加え、50℃で 7 時間攪拌した。この反応液を室温に冷却してから希塩酸で中和し、固形分を炉別・回収して IPA で洗浄後に乾燥した。このようにして、オルガノポリシロキサン基を、スパーサー化合物を介してでんぷん中の水酸基にグラフト結合させた反応生成物の分子量及びオルガノポリシロキサン含有率を表 2 に示す。

【0048】(1) 化合物 I

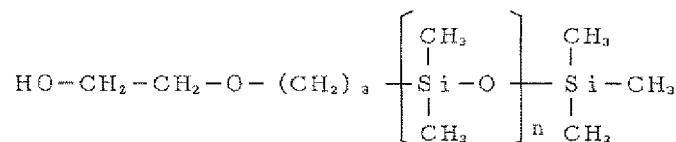
【化 20】



(2) 化合物 J

分子量：約 10,000 ($n=132$)

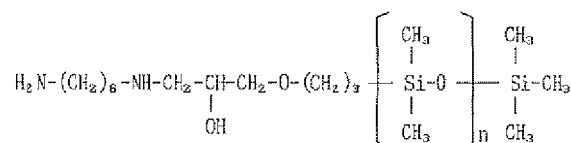
【化 21】



分子量：約 5,000 ($n=65$)

(3) 化合物 K

【化 22】



分子量：約 20,000 ($n=266$)

【0049】

【表 2】

オルガノポリシロキサン化合物	生成物	
	重量平均分子量	オルガノポリシロキサン含有率 (%)
化合物 I	3 万	0.3
化合物 J	3 万	0.3
化合物 K	3 万	0.2

【0050】比較例 1

市販酢酸ビニルエマルジョン〔カネボウ製：商品名ヨドゾール、ポリ酢酸ビニル含有率 40%〕を精製水で 2% に希釈して比較例 1 の繊維処理剤を調製した。

【0051】比較例 2

市販ヒドロキシプロピルデンプン〔日濃化学製：商品名

バイオスターチ〕の 2% 水溶液を比較例 2 の繊維処理剤とした。

比較例 3

SH-200 の 40% 水分散液を比較例 3 の繊維処理剤とした。なお、SH-200 はトーレ・シリコーン製ジメチルポリシロキサンである。

【0052】実施例1

溶媒60ミリリットル当り2gの繊維処理剤を含む各種原液を噴射剤と共にエアゾール缶に充填してエアゾール製品を作製した。この場合、原液／噴射剤比は60／40（容量比）とした。このエアゾール製品は、原液と噴

射剤の体積の和100ミリリットル当り2gの繊維処理剤（ポリマー）を含むものであった。このようにして作製したエアゾール製品の内容を表3に示す。

【0053】

【表3】

エアゾール 製品No.	原 液		噴 射 剤
	繊維処理剤	溶 媒	
1	参考例1	水	ジメチルエーテル
2	参考例2	水	ジメチルエーテル
3	参考例3	水	ジメチルエーテル
4	参考例5	水	ジメチルエーテル
5	参考例6	水	ジメチルエーテル
6	参考例11	水	ジメチルエーテル
7	比較例1	水	ジメチルエーテル
8	比較例2	水	ジメチルエーテル
9	比較例3	水	ジメチルエーテル

【0054】次に、下記の各種試験布（20cm×20cm）に前記エアゾール製品を4秒間均一噴霧してから温度25℃、相対湿度50%の恒温恒湿室に6時間入れて乾燥した。この方法で処理された試験布を官能評価した結果を表4に示す。

（試験布）

試験布A：アクリル

試験布B：テトロン／綿混紡

試験布C：ナイロン

試験布D：綿ブロード（＃60）

前記試験布のうち試験布A～Cは、ドライクリーニングテスター（テスター産業社製）を用い、布1kgをパークロルエチレン10ミリリットルで30分間前処理してから使用した。試験布Dは、家庭用洗濯機を使って粉末洗剤（ハイトップ；ライオン社製）25gで布1kgを洗浄し、これを試験布とした。各試験布は、風乾後、20cm×20cmに裁断して用いた。

【0055】処理された試験布に対する前記の官能評価は、剛軟性、アイロン滑り、風合いの2項目について以下の基準で行った。

（剛軟性）

1点：スプレー糊処理並みの硬さ

2点：ソフト糊処理並みの硬さ

3点：やや硬い感じがする

4点：未処理布と同じ

5点：シリコーンオイル処理並みの柔らかさ

6点：カチオン柔軟剤処理並みの柔らかさ

（アイロン滑り）

◎：非常になめらか

○：なめらか

△：若干なめらか

×：未処理布と同じ

（風合い）

◎：柔軟性で反撥性に富む

○：やや柔軟性で反撥性がある

△：柔軟性が反撥性の一方に劣る

×：未処理と同じ

【0056】

【表4】

エアゾール 製品No.	剛 軟 性				アイロン滑り				風 合 い			
	試 験 布				試 験 布				試 験 布			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1	3	2	3	2	○	◎	○	◎	○	○	○	○
2	3	3	3	2	○	○	○	◎	○	○	○	○
3	4	3	4	2	△	◎	○	◎	△	○	△	○
4	3	3	2	2	○	○	◎	◎	○	○	○	○
5	4	4	4	4	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎
6	3	2	3	2	○	○	○	○	○	○	○	○
7	2	2	1	1	×	×	×	×	×	×	×	×
8	1	1	1	1	×	×	×	×	×	×	×	×
9	5	5	5	5	○	○	○	○	○	○	○	△